

PYROLÝZNÍ A ADSORPČNÍ PROCESY UHLÍKATÝCH ADITIV V BENTONITOVÝCH FORMÁCH

PYROLYSIS AND ADSORPTION PROCESSES OF CARBONACEOUS ADDITIVES IN GREEN SAND SYSTEMS

P. JELÍNEK¹, J. BEŇO²

Abstract: During cooling and solidification of a casting the thermal exposure of a mould occurs. As a result of strong thermal stress a number of processes take place in the mould of which the formation and movement of water condensing zone, pyrolysis and adsorption processes play the most important role. Due to pyrolysis of carbonaceous additives in bentonite mixtures the products are formed that influence surface quality of castings and quality of working environment in foundries too. In addition to it they influence bentonite properties (adsorption processes) and in such a way the quality control of unit bentonite mixture too. The present contribution aims at study of influence of those processes at development of new composite bentonite binders that would also simultaneously solve the environmental and hygienic question of foundry manufacture.

Abstrakt: V průběhu chlazení a tuhnutí odlitku dochází k tepelné expozici formy. V důsledku silného tepelného namáhání se ve formě uskutečňuje řada procesů, z nichž nejvýznamnější roli hrají vznik a pohyb kondenzační zóny vody, pyrolýzní a adsorpční procesy. Pyrolýzou uhlíkatých přísad bentonitových směsí vznikají produkty, které ovlivňují povrchovou kvalitu odlitků i kvalitu pracovního prostředí sléváren. Navíc ovlivňují vlastnosti bentonitu (adsorpční procesy) a tím i řízení kvality jednotné bentonitové směsi. Cílem tohoto příspěvku je sledování vlivu těchto procesů při vývoji nových kompozitních bentonitových pojiv, které by měly současně řešit i ekologickou a hygienickou otázku slévárenské výroby.

Keywords: Pyrolysis, Sea Coal, Brown Coal, BTEX, TOC, Adsorption, Passivate bentonite

Klíčová slova: Pyrolýza, černé uhlí, hnědé uhlí, BTEX, TOC, adsorpce, pasivovaný bentonit

1 SYROVÁ FORMA, JEDNOTNÁ BENTONITOVÁ SMĚS (JBS)

Syrová forma je především charakterizována vysokou koncentrací volné, ale i vázané vody. Vedle pojiva – montmorillonitického jílu, v různém stupni tepelné a chemické degradace, obsahuje uhlíkatá aditiva (zatím nejčastěji na bázi černého uhlí), která podléhají procesům od oxidace až po totální pyrolýzu. Plynné produkty pyrolýzy (alifatické a aromatické uhlovodíky) jsou pak v žárovém pásmu forma-kov (v II. Stupni pyrolýzy [1]) zdrojem pyrolýzního uhlíku (PC). Hlavně jeho dvě morfologické formy, lesklý uhlík (LC) a amorfni uhlík (AC) spolu s třetím pevným produktem pyrolýzy (semikoksem) tvoří nesmáčivou ochranu (metalofobní líc formy) proti penetraci LLG a LKG (hladkost povrchu odlitku).

Tím dochází k potřebné oolitizaci křemenných zm uhlíkatými látkami. Část pyrolýzních produktů C-aditiv je však sorbována aktivním bentonitem a část přechází do pracovního prostředí sléváren ve formě těkavých organických látek („Volatile Organic Compounds“ – VOCs), hodnocených především kritériem BTEX. Současný výzkum v oblasti C- aditiv bentonitových směsí směřuje ke snižování (popř. celkové substituci) černého uhlí, redukci VOCs v pracovním prostředí a

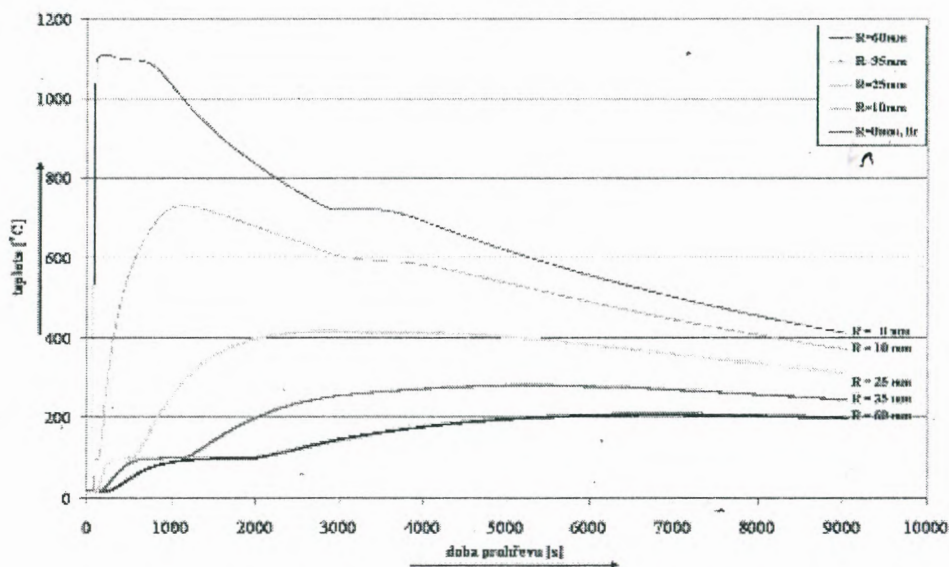
¹ Prof. Ing. Petr Jelínek, CSc., Dr. h. c. – Katedra slévárenství, FMMI, VŠB – TU Ostrava

² Ing. Jaroslav Beňo – Katedra analytické chemie a zkoušení materiálů, FMMI, VŠB – TU Ostrava

tak i křešení hygienických, ale i ekologických problémů slévárenské výroby (deponování nebezpečných odpadů). Důležitou roli zde sehrávají pyrolýzní a adsorpční procesy. Neméně důležitým faktorem vždy zůstává vysoká kvalita odlitků.

2 KONDENZAČNÍ ZÓNA VODY (KZ) V SYROVÝCH FORMÁCH

Tepelná expozice formy je doprovázena vznikem kondenzační zóny vody, kterou je možno považovat za rozhraní mezi oxidačním a redukčním charakterem plynné fáze v mezivrstevových prostorách formy. Před izotermou odpařování ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) působí vodní pára oxidačně (blíže k povrchu), za izotermou kondenzace ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) převládá redukční charakter plynné fáze. Průběh teplot na stěně bentonitové formy (měřeno do hloubky 60 mm od líce) znázorňuje obr. 1 pro tepelnou expozici forma/kov = 4,32 (odlitek EN GLJ 200, teplota lití $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$).



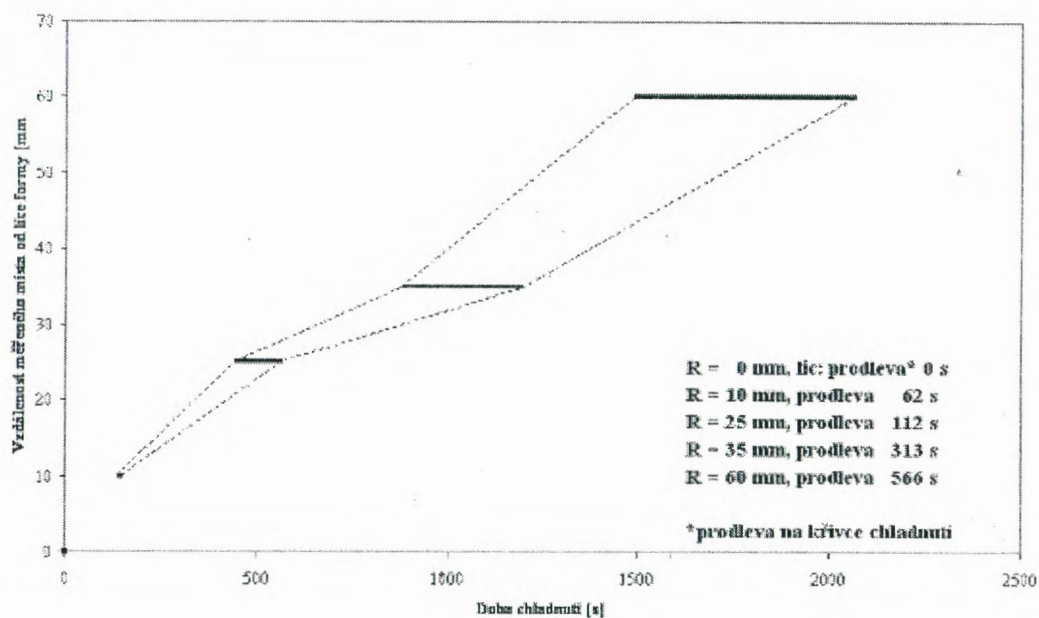
Obr. 1 – Průběh teplot v bentonitové formě

Při zhuštění formy na 1600 kg/m^3 je zdánlivá pórovitost = 39,6%. Teoreticky k úplnému zaplnění formy je nutno u směsi s 3,5% vlhkosti dodat 19,8%, tedy 23,3% vody. Vyděme-li z experimentálního zjištění, že v kondenzační zóně je 2,5 ÷ 3,0 násobek výchozí vlhkosti [2], [3] pak obsah vody se pohyboval v mezích 8,75 – 10,50 %. KZ pak nezaplní póry, avšak s časem se silně rozšiřuje (rychlejší postup izotermu kondenzace) (Obr. 2).

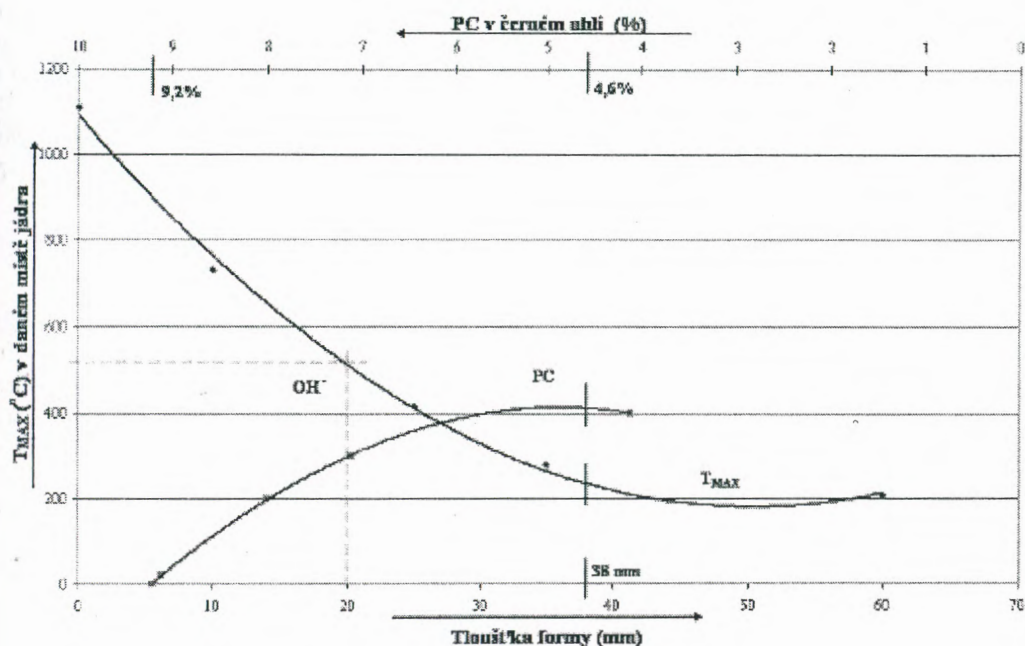
Paroplynová směs nejprve „cestuje“ okolo odlitku s ohraničením špatně propustné KZ a většina se pak uvolní až při vybijení odlitků za formovací a licí linkou (kritická oblast).

3 TEPLOTNÍ POLE FORMY A DEGRADAČNÍ PROCESY

Teplotní pole bentonitové formy (průběh maximálních teplot) je znázorněné na obr. 3 s aditivem černé uhlí při tepelném namáhání 4,32 (poměr f/k), odlitek desky 60 mm, EN GLJ – 200 ($1350\text{ }^{\circ}\text{C}$). Obsah PC v černém uhlí byl 9,2%, teplota dehydroxylace bentonitu byla na základě DTA stanovena na $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Průběh obsahu PC ukazuje na 50% degradaci uhlí do hloubky 38 mm, zatímco totální dehydroxylace Na^+ - bentonitu proběhla pouze do hloubky 20 mm (zóna vzniku mrtvého bentonitu). Tyto výsledky přes všechny přednosti směsných bentonitů ukazují na potíže při řízení kvality JBS. Změny tepelného namáhání forem (f/k) na linkách při změnách sorimentu se dají směsnými bentonity jen obtížně řídit i vzhledem ke značné setrvačnosti systému.



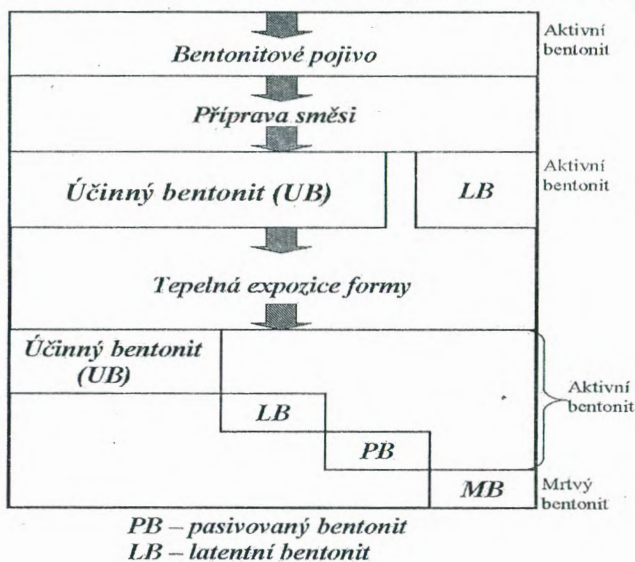
Obr. 2 – Změny šířky kondenzační zóny vody



Obr.3 – Průběh maximálních teplot v bentonitové formě, hloubky degradace bentonitu a černého uhlí

4 FORMY BENTONITU V JBS

V bentonitových směsích se setkáváme s několika formami bentonitu (obr.4.)



Obr. 4 – Formy bentonitu

Účinný bentonit (UB), který lze zjednodušeně vypočítat podle A. Hrušky,

$$UB = \sqrt{0,1 \cdot \sigma_d \cdot w}$$

(kde σ_d je vaznost v tlaku, w – vlhkost směsi), patří mezi aktivní bentonit (film na povrchu zrn, který „pracuje“). Podle účinnosti mísičů se často setkáváme s minoritní koncentrací tzv. latentním bentonitem, opět aktivním, avšak je v mezizrnových prostorech a „nepracuje“. Po tepelné expozici se sníží obsah aktivního bentonitu (včetně latentního) v JBS, část aktivního bentonitu po sorpci pyrolýzních plynů z C – aditiv, ale i jader s organickými pojivy, popř. sacharidovými aditivy, tvoří pasivovaný bentonit. Poslední formou je mrtvý bentonit, což je dehydroxylovaný aktivní bentonit (po degradaci plastických vlastností).

5 PASIVOVANÝ BENTONIT

Pasivovaný bentonit je hydrofobizovaný aktivní bentonit po sorpci plyných uhlovodíků. Interakce montmorillonitu s organickými molekulami probíhá na bázi:

Iontové výměny – výměnný kation je zaměněn za organický. Nejsnáze je sorbovan iont s vysokým nábojem a malým iontovým poloměrem (u krátkých řetězců paralelně s povrchem trojvrství, u dlouhých pod určitým úhlem).

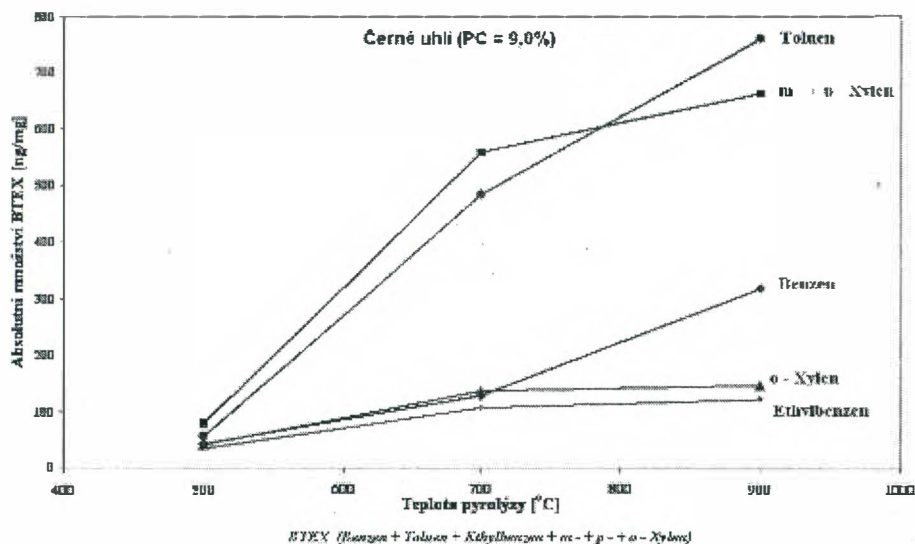
Adsorpce polárních molekul – záporná centra povrchu minerálu přitahují kladná centra molekul.

Chemisorpce – v důsledku přítomnosti -OH skupin, které s organickými skupinami tvoří komplex.

Jedna z cest řešení snižování VOCs a zlepšení pracovního prostředí vychází ze snahy podpořit sorpční vlastnosti aktivního bentonitu.. Ve většině případů se jedná o fyzikální sorpci.

5.1. Pyrolýza C – aditiv

Na základě pyrolýzních experimentů (při teplotách 500,700 a 900 °C) černého uhlí byl zvolen vhodná sorpční látka ke studiu sorpčních vlastností. Výběr aromátů k sorpci vycházel především z analýzy pyrolýzních plynů černého uhlí za teplotních podmínek 500, 700, 900 °C. Obsah BTEX s teplotou roste (obr. 5.), nejvyšší koncentraci představoval toluen a m- + p- xylen.

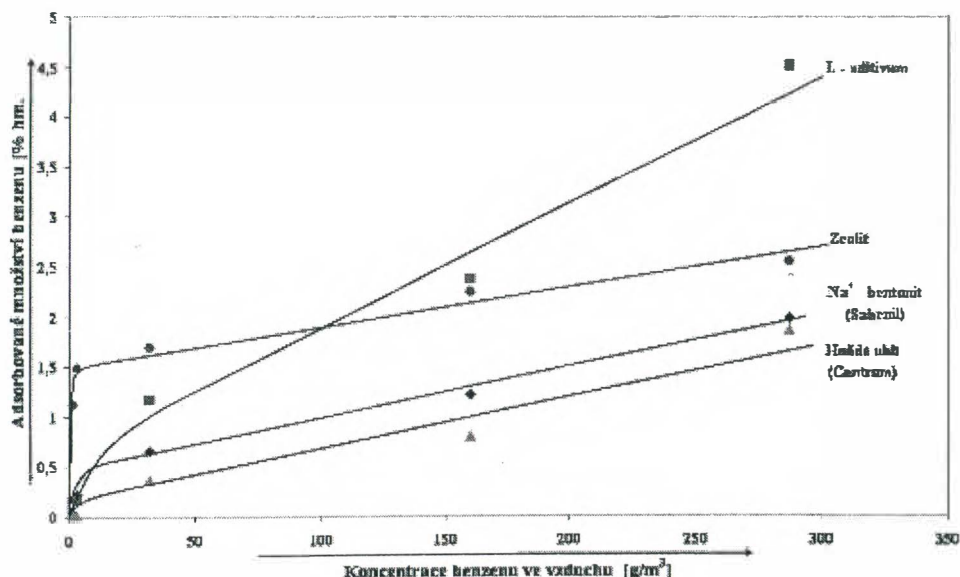


Obr. 5 – Pyrolýza černého uhlí a stanovení absolutního množství BTEX v závislosti na teplotě

Ze souboru těkavých organických látek BTEX k nejvíce zdravotně závažným patří benzen. Na rozdíl od toluenu a jiných aromatických uhlovodíků se jen těžce oxidačně odbourává (stabilní uzavřená aromatická struktura bez postranních řetězců) a je silně jedovatý. Z těchto důvodů byl benzen zvolen jako vhodná látka a reprezentativní látka pro adsorpční zkoušky.

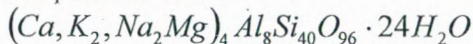
5.2. Adsorpční izotermy benzenu

Sorpční chování bylo stanoveno na průtočné sorpční aparatuře při 60 °C v rozmezí koncentrace benzenu 16 – 287 g/m³ [4]. Jak ukazují výsledky adsorpčních izoterm (obr. 6.), byly vytipovány další látky s výrazně vyšší adsorpcí benzenu než má Na⁺ - bentonit (Sabenil) a to:

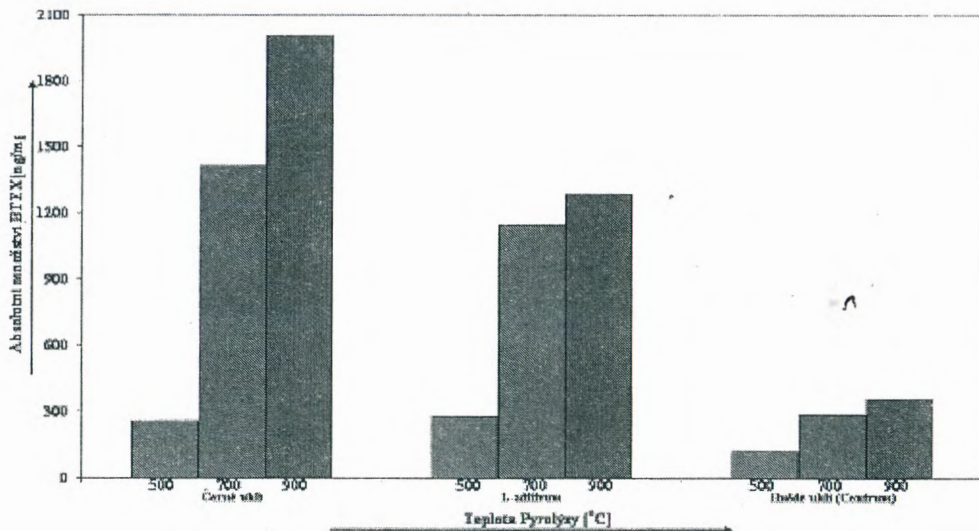


Obr.6 – Adsorpční izotermy benzenu při 60 °C

Zeolit, jde o přírodní formu hydratovaného aluminosilikátu alkalických kovů (tektosilikát), při měrném povrchu 19,34 m²/g a o empirickém vzorci:



L – aditivum, jedná se o směs hemifázového xylitického a detritického uhlí s vyšším obsahem huminových kyselin. Pro vlastní sorpci je důležité též přítomnost fenolických -OH a karboxylových -COOH skupin různorodě umístěných na aromatických kruzích. Celkový obsah síry 0,44%, pH výluhu = 6,45. Dříve popsané pyrolýze při 500, 700 a 900 °C byly podrobeny i L – aditivum a hnědé uhlí (obr.7.)



Obr. 7 – Absolutní množství BTEX z pyrolýzy černého uhlí, L-aditiva a hnědé uhlí při teplotách 500,700 a 900 °C

U všech třech C-aditiv roste absolutní množství BTEX s teplotou pyrolýzy a celkový jejich obsah klesá směrem od černého uhlí k uhlí hnědému. Srovnání chemických charakteristik přináší Tab.1.

Tab.1 – Chemické charakteristiky C - aditiv

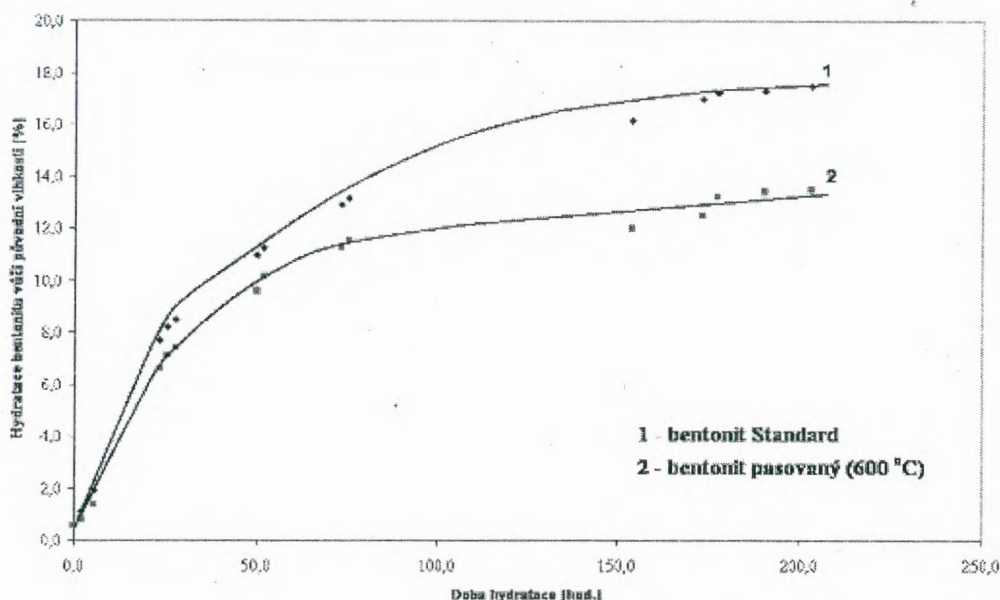
[%]	Černé uhlí	L - aditivum	Hnědé uhlí
TOC	79,19	61,38	51,02
V ^{daf}	32	44,99	61,95
O ₂	6,97	21,38	26,33
PC	8,5 – 9,5	4,4 – 4,7	3,1 – 3,5

Hnědé uhlí (důl Centrum), z hlubinného dobývání s nízkým obsahem popela (11,39%), nízkým obsahem celkové síry (1,45%). S dominující macerátovou skupinou huminit (83%) a pH výluhu = 6,2 – 6,5.

Vycházíme z dřívějších našich výsledků výzkumů platných pro černé uhlí [5], že s rostoucím V^{daf} poroste i výtěžek pyrolýzy PC (popř. LC). Jak ukazuje Tab. 1. tomu tak není, což lze vysvětlit rostoucí samooxidační schopností(přítomnost O₂), především AC.Významná jsou proto aditiva, která mají vysokou sorpční schopnost organických látek (benzenu) a přitom současně jsou i zdrojem PC a přináší nízkou hodnotu BTEX (TOC).

5.2. Vlastnosti pasivovaných bentonitů

Pasivace byla modelována pomocí speciálního reaktoru s náplní Na^+ - bentonitu (Sabenil), kterým filtrovaly pyrolýzní plyny uvolněné z černého uhlí při teplotě 600 °C. Takto upravený bentonit byl podroben hydrataci za podmínek 25 °C, 100 % relativní vlhkosti v klimatizační skříni a výsledky byly srovnány se standardem (Na^+ - bentonit) (obr. 8.)



Obr. 8 – Hydratace nového a pasivovaného Na^+ - bentonitu

Průběh hydratace potvrdil hydrofobizaci – pasivaci bentonitu. Zatímco nárůst vlhkosti u standardu po 200 hodinách představoval 17,5%, u pasivovaného bentonitu pouze 13,9%. Rovněž mechanické vlastnosti směsi doznaly rozdílných hodnot (Tab. 2.).

Tab. 2 - Srovnání mechanických vlastností bentonitových směsí

Složení směsi	Vlhkost [%]	Pevnost v tahu v KZ [kPa]	Vaznost v tlaku [kPa]
Standardní směs 7 % Na - bentonitu	2,6	45 – 54	110
Směs se 7% pasivovaného bentonitu	2,8	30 - 37	90,5

Metodou RTG-difrakce pasivovaného vzorku bylo potvrzeno, že sorpcí pyrolýzních plynů nedošlo v reaktoru k nežádoucí dehydroxylaci montmorillonitu. Cestou dalšího (intenzivnějšího) mísení směsi (ze 7 na 14 min, MK 00) dochází pravděpodobně k obnovení nových povrchů jílových částic (paketů) a pojivo se chová jako aktivní bentonit (nárůst pevností v zóně kondenzace vody o 30%).

ZÁVĚR

Syrová bentonitová forma s C-aditivou je charakterizována složitými pyrolýzními i adsorpčními procesy. Výsledkem jsou „ochranné“ produkty formy před penetrací, ale i nebezpečné polutanty, jak pro prostředí sléváren, tak i deponování odpadů.

Jsou hledána aditiva, která umožní částečnou nebo totální substituci černého uhlí s cílem snížit BTEX (TOC) při zachování vysoké kvality odlitků.

Uplatnění nacházejí látky, které mají zvýšené sorpční schopnosti proti aktivnímu Na^+ - bentonitu, především v hlubších partiích formy a zároveň v žárovém pásmu uvolňují pyrolýzní produkty (PC) k ochraně líc formy.

Studium teplotního pole formy ukázaly na pohyb kondenzační zóny vody s důsledky na plynový režim formy a teplotní rozdílnosti dehydroxylace bentonitu a pyrolýzy černého uhlí (funkce směsných bentonitů). Byl modelován vznik „pasivovaného“ bentonitu a hodnoceny jeho pozitivní (adsorpce polutantů) a negativní působení ve slévárenské formě (hydrofobizace, změny mechanických vlastností).

LITERATURA

- [1] JELÍNEK, P., BUCHTELE, J., FIALA, J. Lustrous Carbon and Pyrolysis of Carbonaceous Additives to Bentonite Sands. In „The 66th World Foundry Congress“. 2004, Istanbul, pp. 455-467
- [2] HRBEK, A., HAVLÍČEK, F., JENÍČEK, L. Zone de recondensation. In „34° Kongres international de Fonderie“. Octobre 1967, Paris, pp. 213 - 266
- [3] RUSÍN, K. et al. Slévárenské formovací směsi. Praha: SNTL, 1991. 386 s.
- [4] CIAHOTNÝ, K. Odhad adsorpčních schopností aktivních uhlí. Chemický průmysl, 1996, No.6, pp. 20-22
- [5] JELÍNEK, P., MIKŠOVSKÝ, F. In „The International Conference on Environment, Energy and Society“. 1994, Chicago, pp. 49-55

Poděkování

Paní Mgr. Martině Havelcové z Ústavu struktury a mechaniky hornin AVČR Praha za provedené pyrolýzní experimenty a panu doc. Ing. Karlu Ciahotnému, CSc. z VŠCHT za stanovení adsorpčních izoterem.

Výzkum by proveden za podpory projektu MPO ČR „Impuls“, reg. Č. FI – IM4/139.